

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ УРАНДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Михалёв С. В., Семенщев В. С.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия
swoboda2012@rambler.ru

Аннотация. В статье описывается разработка и апробация метода анализа изотопного состава урана в технологических растворах уранодобывающего предприятия и определяются оптимальные параметры для каждой стадии анализа с целью достижения максимальной степени извлечения урана из продуктивных растворов (ПР).

Ключевые слова: добыча урана, коэффициент активности урана, подземное выщелачивание, сорбция, продуктивный раствор.

DEVELOPMENT AND APPROBATION OF A METHOD FOR ANALYSIS of THE URANIUM ISOTOPIC RATIO OF IN TECHNOLOGICAL SOLUTIONS AT URANIUM MINING ENTERPRISES

Mikhalev S.V., Semenishchev V.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
swoboda2012@rambler.ru

Abstract. The article describes the development and approbation of a method for analysis of the isotopic composition of uranium in technological solutions of the uranium mining enterprise and identifies the optimal parameters for each stage of analysis in order to achieve the maximum degree of uranium recovery from productive solutions (PR).

Keywords: uranium extraction, uranium activity coefficient, underground leaching, sorption, productive solution

На уранодобывающих предприятиях в настоящее время существует потребность в оперативном контроле изотопного состава урана в продуктивных растворах подземного выщелачивания урана (ПР), т.к. при входном контроле готовой урановой продукции на предприятиях, осуществляющих дальнейшую переработку урана, было обнаружено превышение нормативов по содержанию ^{234}U в ряде проб. ПР характеризуются достаточно сложным химическим и

радионуклидным составом, поэтому возникла проблема разработки специальной методики анализа изотопного состава урана в таких средах.

Целью данной работы является разработка и апробация методики анализа изотопного состава урана в продуктивных растворах подземного выщелачивания урана.

Для разработки методики было необходимо определить химический состав ПР. Химический состав ПР определяли масс-спектрометрически на ICP-MS-спектрометре NexION 350 (Perkin Elmer, США). Результаты показали, что растворы подземного выщелачивания урана содержат низкие концентрации урана (0,01 – 0,1 г/л) на фоне высоких концентраций железа (0,5 – 1,5 г/л) и алюминия (1,3 – 3,2 г/л). При непосредственном электролитическом осаждении урана из сернокислотных растворов подземного выщелачивания урана совместно с ураном наблюдается осаждение гидроксидов железа и алюминия на диск из коррозионно-стойкой стали (рис. 1а), при этом энергетическое разрешение альфа-спектра (рис. 1б) резко ухудшается, что делает невозможным альфа-спектрометрическое определение изотопного состава урана. Кроме того, за счет низкой концентрации урана в сернокислотных растворах подземного выщелачивания урана и низкой степени электролитическом осаждении урана из-за конкурентного осаждения железа, активность урана на подложке составляет всего порядка 0,1 Бк по ^{238}U , что сильно увеличивает необходимое время измерения.

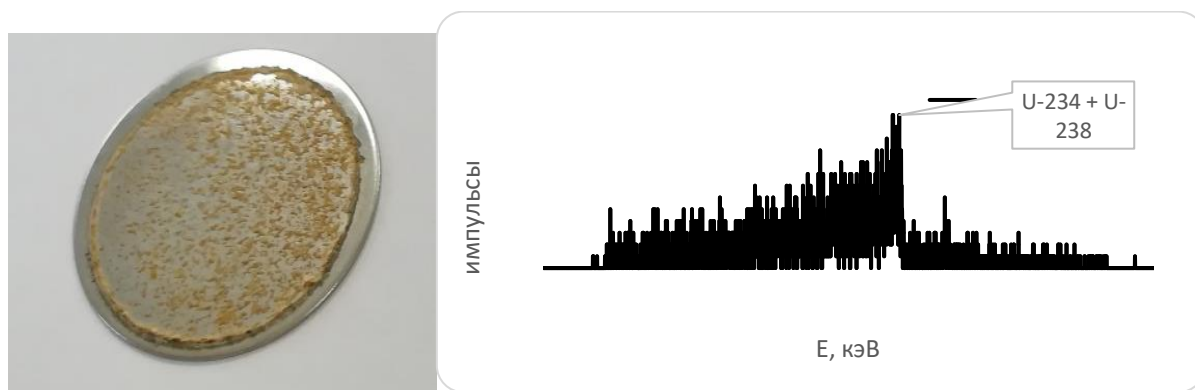


Рисунок 1 – Стальной диск после непосредственного электролитического осаждения урана из ПР (а) и его альфа-спектр (б)

Известно, что в сернокислых растворах уранил-ион образует анионные сульфатные комплексы. Для селективного выделения урана из ПР было предложено использовать сорбцию на анионите АМП. Для выявления оптимального соотношения массы анионита к объему ПР была получена зависимость степени сорбции урана из усредненного раствора ПР от соотношения массы сорбента к объему ПР (рис. 2).

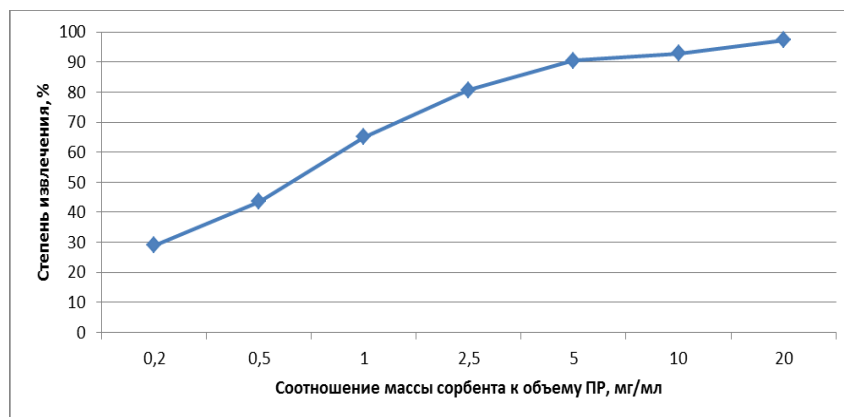


Рисунок 2 – Зависимость степени сорбции от соотношения массы сорбента к объему ПР

Видно, что при количестве анионита менее 1 мг/мл степень сорбции урана становится менее 50%, тогда как при увеличении количества анионита степень сорбции растет, достигая значений более 95% при 10 мг/мл. Дальнейшее увеличение количества анионита нецелесообразно, т.к. с одной стороны приводит к существенному увеличению расхода анионита на один анализ, а с другой стороны – к незначительному увеличению степени сорбции урана.

Была изучена кинетика сорбции урана на анионите АМП (см. рис. 3). Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что перемешивание оказывает не очень существенное влияние на степень сорбции, а оптимальное время сорбции должно составлять не менее недели.

В качестве десорбирующего раствора было предложено использовать раствор, содержащий нитрата натрия, подкисленный серной кислотой, взятый в количестве от 0,01 до 0,05 мл десорбирующего раствора на мг анионита.

На рис. 4 представлены кривые электроосаждения урана при различных количествах электролита (0,6 М сульфат аммония).

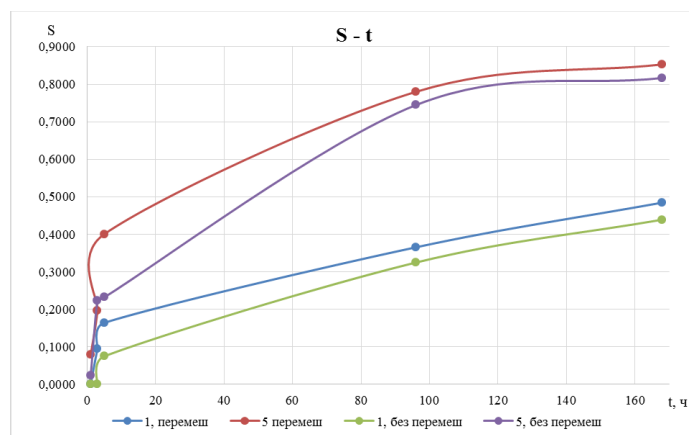


Рисунок 3 – Зависимость степени сорбции от времени при различных соотношениях анионит/ПР с перемешиванием раствора и без

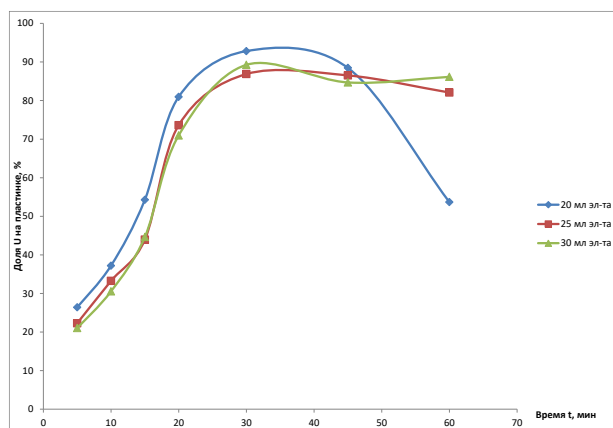


Рисунок 4 – Степень извлечения урана из раствора в зависимости от объема электролита

Согласно полученным данным, максимальная степень осаждения урана из раствора (85 – 95%) на стальной диск достигается за 30 – 40 минут электролиза, дальнейшие колебания значений связаны с процессом испарения жидкости в ходе электролиза. В случае использования 20 мл электролита наблюдается наибольшая степень извлечения урана из ПР в сравнении с другими объемами, взятыми на анализ. Таким образом, было показано, что оптимальное время электроосаждения урана составляет 30 – 40 минут, а степень осаждения слабо зависит от объема электролита.

На основании проведенных экспериментов была предложена схема анализа изотопного состава урана в растворах подземного выщелачивания урана (рис. 5).

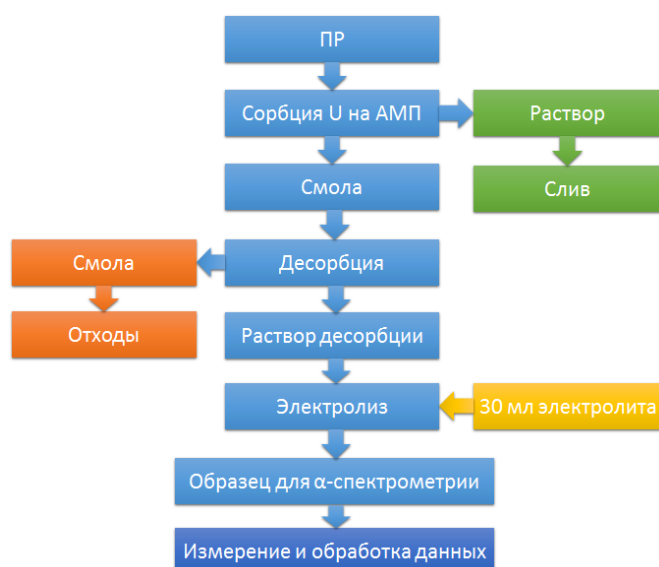


Рисунок 5 – Схема анализа изотопного состава урана в растворах подземного выщелачивания урана

Методика была апробирована на реальных пробах растворов подземного выщелачивания урана. Результаты анализа 138 проб показали, что изотопное соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ варьировалось в разных пробах от 0,966 до 2,27; механизм такого изотопного фракционирования можно объяснить явлением отдачи при радиоактивном распаде ^{238}U , из-за чего материнский ^{238}U локализуется преимущественно в узлах кристаллической решетки минерала, а ^{234}U – уже в дефектных местах решетки и поэтому легче выщелачивается водными растворами, чем ^{238}U . В результате выщелачивающий раствор, протекающий через залежи урановой руды, оказывается обогащенным изотопом ^{234}U по сравнению с ^{238}U и ^{235}U .

В ходе проведения анализа изотопного состава урана методом α -спектрометрии также было обнаружено влияние времени эксплуатации скважины на соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в ПР (рис. 6). Таким образом, можно сделать вывод, что превышение нормативов по $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в готовой урановой продукции обусловлено запуском новых скважин в эксплуатацию, и можно ожидать, что этот параметр придет в норму примерно после 1 – 1,5 лет эксплуатации скважины. Также можно предположить, что соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ менее 1 может быть индикатором близкого окончания эксплуатации скважины.

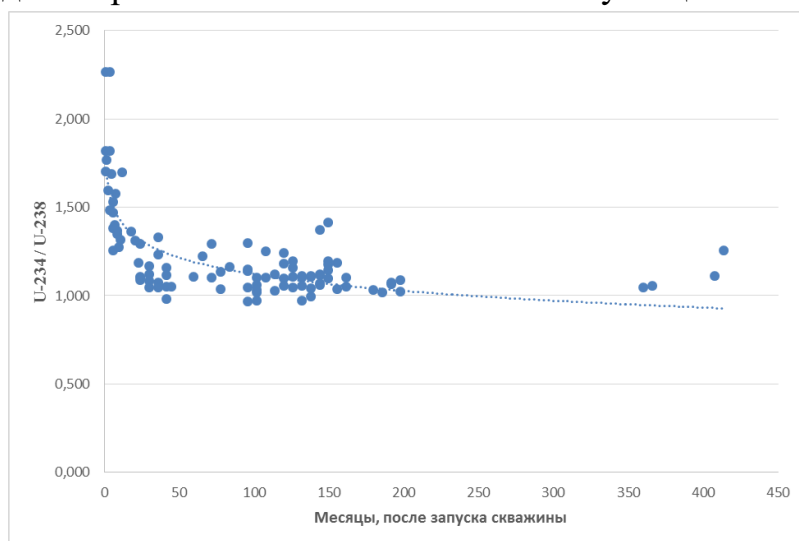


Рисунок 6 – Соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в зависимости от времени эксплуатации скважины

ВЫВОДЫ

В продуктивных растворах (ПР) содержатся высокие концентрации таких мешающих компонентов как железо (0,5 – 1,5 г/л) и алюминий (1,3 – 3,2 г/л) при низких концентрациях урана (0,01 – 0,1 г/л), что препятствует получению качественного тонкослойного источника для альфа-спектрометрии

непосредственным электролизом урана из ПР. Была разработана методика анализа изотопного состава урана в технологических растворах уранодобывающих предприятий, основанная на селективной сорбции урана анионитом АМП с последующей десорбцией, электролитическим осаждением урана на стальной диск и измерением полученного источника на альфа-спектрометре. Определены оптимальные условия для выделения урана из ПР и электроосаждения.

Предложенный метод анализа изотопного состава урана был апробирован на 138 реальных пробах продуктивных растворов, отобранных с различных производственных площадок месторождений урана. Изотопное соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в пробах варьировалось от 0,966 до 2,27, что объясняется эффектом отдачи при радиоактивном распаде ^{238}U . На примере данных скважин показана тенденция к снижению соотношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при эксплуатации скважины. Таким образом, можно сделать вывод, что превышение нормативов по $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в готовой урановой продукции обусловлено запуском новых скважин в эксплуатацию.